

8)

Thermostable strong acid cation resin catalyst and its preparing method

Patent number: CN1569334
Publication date: 2005-01-26
Inventor: LIU WENFEI (CN); MAO JINCHI (CN); ZHANG YONG (CN)
Applicant: JIZHONG CHEMICAL PLANT CANGZHO (CN)
Classification:
- **international:** B01J31/10
- **european:**
Application number: CN200410008779 20040318
Priority number(s): CN200410000294 20040115; CN200410008779 20040318

Report a data error here

Abstract not available for CN1569334

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 31/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410008779.8

[43] 公开日 2005 年 1 月 26 日

[11] 公开号 CN 1569334A

[22] 申请日 2004.3.18

[21] 申请号 200410008779.8

[30] 优先权

[32] 2004.1.15 [33] CN [31] 200410000294.4

[71] 申请人 沧州市冀中化工厂

地址 062451 河北省沧州市河间西留庄经济
开发区[72] 发明人 刘文飞 毛进池 张 勇 姚远东
吴玉林[74] 专利代理机构 北京万科园知识产权代理有限
责任公司

代理人 张亚军 夏 新

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 耐高温强酸阳离子树脂催化剂及其
制备方法

[57] 摘要

本发明解决了现有强酸树脂催化剂存在的高温机械强度差、孔净化工艺复杂等问题,提出了加压聚合和孔净化方法简单的制备方法,加压聚合提高了聚合物珠体结构的均匀性,改善了树脂的高温机械稳定性,先采用溶剂汽油抽提再用卤代烷烃蒸煮,简化了孔净化方法,制备出的强酸阳离子树脂催化剂具有耐高温和良好的催化活性的同时,其高温机械稳定性明显高于同类产品。

ISSN 1008-4274

200410008779.8

权 利 要 求 书

第1/3页

1. 一种耐高温强酸性阳离子树脂催化剂, 其特征在于它由下述方法制成:

(1) 在密封和加压状态下进行苯乙烯—二乙烯苯的聚合反应: 将包含水、分散剂和助分散剂的水相和包含苯乙烯、二乙烯苯、致孔剂和引发剂的油相分别加入聚合反应釜, 向反应釜气相空间通入压缩空气或氮气使气相表压保持在小于 1.0MPa 的正压状态下, 进行悬浮聚合, 制成具有较好高温机械稳定性和热稳定性的树脂的母体聚合物; 所述的油相中以苯乙烯和二乙烯苯重量之和为 1 重量份为基准, 所述致孔剂的重量份数为: $0.6 \geq \text{致孔剂} > 0$ 。

(2) 用溶剂汽油对步骤 (1) 的产物进行抽提;

(3) 在加压下用卤代烷烃对步骤 (2) 的产物进行高温蒸煮, 温度为 80~120℃, 时间为 5~24 小时, 表压为 0.01MPa~1.0MPa;

(4) 用卤化剂或硝化剂对步骤 (3) 的产物进行卤化或硝化;

(5) 用磺化剂对步骤 (4) 的产物进行磺化;

(6) 对步骤 (5) 的产物用热纯水洗至中性。

2. 一种耐高温强酸性阳离子树脂催化剂, 其特征在于它由下述方法制成:

(1) 在密封和加压状态下进行苯乙烯—二乙烯苯的聚合反应: 将包含水、分散剂和助分散剂的水相和包含苯乙烯、二乙烯苯和引发剂的油相分别加入聚合反应釜, 向反应釜气相空间通入压缩空气或氮气使气相表压保持在小于 1.0MPa 的正压状态下, 进行悬浮聚合, 制成具有较好高温机械稳定性和热稳定性的树脂的母体聚合物;

(2) 在加压下用卤代烷烃对步骤 (1) 的产物进行高温蒸煮, 温度为 80~120℃, 时间为 5~24 小时, 表压为 0.01MPa~1.0MPa;

(3) 用卤化剂或硝化剂对步骤 (2) 的产物进行卤化或硝化;

(4) 用磺化剂对步骤 (3) 的产物进行磺化;

(5) 对步骤 (4) 的产物用热纯水洗至中性。

3. 一种耐高温强酸性阳离子树脂催化剂的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

(1) 在密封和加压状态下进行苯乙烯—二乙烯苯的聚合反应: 将包含水、分散剂和助分散剂的水相和包含苯乙烯、二乙烯苯、致孔剂和引发剂的油相分别加入聚合反应釜, 向反应釜气相空间通入压缩空气或氮气使气相表压保持在小于 1.0MPa 的正压状态下, 进行悬浮聚合, 制成具有较好高温机械稳定性和热稳定性的树脂的母体聚合物; 所述的油相中以苯乙烯和二乙烯苯重量之和为 1 重量份为基准, 所述致孔剂的重量份数为: $0.6 \geq \text{致孔剂} > 0$ 。

(2) 用溶剂汽油对步骤 (1) 的产物进行抽提;

200410008779.8

权 利 要 求 书 第2/3页

(3)在加压下用卤代烷烃对步骤(2)的产物进行高温蒸煮;

(4)用卤化剂或硝化剂对步骤(3)的产物进行卤化或硝化;

(5)用磺化剂对步骤(4)的产物进行磺化;

(6)对步骤(5)的产物用热纯水洗至中性。

4. 一种耐高温强酸性阳离子树脂催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)在密封和加压状态下进行苯乙烯—二乙烯苯的聚合反应:将包含水、分散剂和助分散剂的水相和包含苯乙烯、二乙烯苯和引发剂的油相分别加入聚合反应釜,向反应釜气相空间通入压缩空气或氮气使气相表压保持在小于 1.0Mpa 的正压状态下,进行悬浮聚合,制成具有较好高温机械稳定性和热稳定性的树脂的母体聚合物;

(2)在加压下用卤代烷烃对步骤(1)的产物进行高温蒸煮;

(3)用卤化剂或硝化剂对步骤(2)的产物进行卤化或硝化;

(4)用磺化剂对步骤(3)的产物进行磺化;

(5)对步骤(4)的产物用热纯水洗至中性。

5. 根据权利要求 3、4 的制备方法,其特征在于,所述的油相中以苯乙烯和二乙烯苯重量之和为 1 重量份为基准,各组分及其重量份为:苯乙烯 0.70~0.98 重量份,二乙烯苯 0.02~0.30 重量份,引发剂 0.003~0.01 重量份;

所述的水相组成为:纯水 1000 重量份,分散剂 0.5~5.0 重量份,助分散剂 0.01~0.5 重量份;

所述的油相和水相重量比为 1:3~6。

6. 根据权利要求 3、4 的制备方法,其特征在于:

所述的分散剂为明胶,所述的助分散剂为碳酸镁;

所述的引发剂为过氧化苯甲酰;

所述的卤化剂为氯气、溴素或氟气;

所述的磺化剂为质量百分比浓度为 100~106%的发烟硫酸或三氧化硫;

所述的硝化剂为硝酸、亚硝酸、硝酸盐、亚硝酸盐或硝酸和硫酸的混合酸,其中 HNO_3 : H_2SO_4 为 2~15%: 50~98%,其余为 H_2O 。

7. 根据权利要求 3 的制备方法,其特征在于所述的致孔剂为白油、液蜡、固蜡、甲苯或它们中多于一种的混合物,下述混合物的重量比为:

白油 : 固蜡为 4~12 : 0~1,

液蜡 : 固蜡为 4~12 : 0~1,

白油 : 甲苯为 3~10 : 0~1。

8. 根据权利要求 3、4 的制备方法,其特征在于,所述的高温蒸煮温度为 80~120℃,时间为 5~24 小时,表压为 0.01MPa~1.0MPa。

200410008779.8

权 利 要 求 书 第3/3页

9. 根据权利要求 3、4 的制备方法, 其特征在于所述的卤代烷烃为二氯乙烷、四氯化碳、或二氯乙烷和四氯化碳以重量比 2~6: 0.5~1 组成的混合物。

10. 根据权利要求 3、4 的制备方法, 其特征在于所述的抽提步骤的溶剂汽油为 120#溶剂汽油, 所述的卤化、硝化温度为 0℃~20℃。

200410008779.8

说明书

第1/7页

耐高温强酸阳离子树脂催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种耐高温强酸阳离子树脂催化剂及其制备方法，具体地说是一种通过加压聚合工艺改进聚合物白球的均匀性，从而显著提高树脂的高温机械稳定性和热稳定性的耐高温树脂催化剂的制造方法。

背景技术

苯乙烯系强酸树脂催化剂已经广泛应用于醚化、水合、酯化、烷基化等有机合成工业。这类树脂催化剂根据使用温度的不同可分为常温催化剂和耐温催化剂。耐温催化剂其使用温度为 130~200℃，而通常的聚苯乙烯磺酸树脂在 120℃时磺酸基就显著脱落。因此，必须对苯环进行卤化、硝化引入吸电子基，如 F、Cl、Br、NO₂ 等。针对具体的制造工艺，公开了许多专利。如专利 JP73-8675 和 GB1393594 描述用核心被卤化的单体先聚合再磺化制取耐温树脂。但原料来源少。

专利 CN1076385A 描述了将苯乙烯—二乙烯苯共聚物先用苯系溶剂在 130~200℃处理，又用乙醇处理 3~20 小时的孔净化方法，及溴化、磺化工艺。该专利孔净化方法非常复杂。

专利 US4269943 则描述了聚合物用四氯化碳溶胀后氯化的方法，及氯球的处理、磺化工艺及后处理工艺。该专利后处理工艺复杂，需要专门的处理设施。

除外，上述专利制成的树脂强度或高温机械稳定性较差，造成高温状态下树脂出现破碎现象。

发明内容

本发明为了解决上述存在的树脂高温机械强度差、孔净化工艺复杂的问题，提出了一种加压聚合和孔净化方法简单的制备方法，并由此制得耐高温强酸阳离子树脂催化剂。

为了达到上述目的，本发明提出一种耐高温强酸阳离子树脂催化剂，其制备方法有两种，分为使用致孔剂的方法和不使用致孔剂的方法。使用致孔剂的制备方法如下：

200410008779.8

说明书 第2/7页

(1)在密封和加压状态下进行苯乙烯—二乙烯苯的聚合反应：将包含水、分散剂和助分散剂的水相和包含苯乙烯、二乙烯苯、致孔剂和引发剂的油相分别加入聚合反应釜，向反应釜气相空间通入压缩空气或氮气使气相表压保持在小于 1.0MPa 的正压状态下，进行悬浮聚合，制成具有较好高温机械稳定性和热稳定性的树脂的母体聚合物；所述的油相中以苯乙烯和二乙烯苯重量之和为 1 重量份为基准，所述致孔剂的重量份数为： $0.6 \geq \text{致孔剂} > 0$ 。

(2)用溶剂汽油对步骤 (1) 的产物进行抽提；

(3)在加压下用卤代烷烃对步骤 (2) 的产物进行高温蒸煮，温度为 80~120℃，时间为 5~24 小时，表压为 0.01MPa~1.0MPa；

(4)用卤化剂或硝化剂对步骤 (3) 的产物进行卤化或硝化；

(5)用磺化剂对步骤 (4) 的产物进行磺化；

(6)对步骤 (5) 的产物用热纯水洗至中性。

不使用致孔剂的制备方法如下：

(1)在密封和加压状态下进行苯乙烯—二乙烯苯的聚合反应：将包含水、分散剂和助分散剂的水相和包含苯乙烯、二乙烯苯和引发剂的油相分别加入聚合反应釜，向反应釜气相空间通入压缩空气或氮气使气相表压保持在小于 1.0MPa 的正压状态下，进行悬浮聚合，制成具有较好高温机械稳定性和热稳定性的树脂的母体聚合物；

(2)在加压下用卤代烷烃对步骤 (1) 的产物进行高温蒸煮，温度为 80~120℃，时间为 5~24 小时，表压为 0.01MPa~1.0MPa；

(3)用卤化剂或硝化剂对步骤 (2) 的产物进行卤化或硝化；

(4)用磺化剂对步骤 (3) 的产物进行磺化；

(5)对步骤 (4) 的产物用热纯水洗至中性。

本发明的制备方法进一步详细叙述如下：

(1)按照下述配方分别配好水相和油相加入聚合反应釜，向反应釜中通入干净的压缩空气或氮气，并在整个聚合过程中保持气相压力为 0.01~1.0MPa，升温至 80℃，保温 10 小时，再升温至 95~100℃，保温 12 小时。经水洗、干燥、筛分，收集粒度为 0.35~1.12mm 的球。

所述的水相构成：纯水 1000 重量份，分散剂 0.5~5.0 重量份，助分散剂 0.01~0.5 重量份；

所述的油相中以苯乙烯和二乙烯苯重量之和为 1 重量份为基准，各组分及其重量份为：苯乙烯 0.70~0.98 重量份，二乙烯苯 0.02~0.30 重量份，致孔剂 0~0.60 重量份，引发剂 0.003~0.01 重量份。

所述的油相和水相重量比为 1:3~6。

所述的分散剂为明胶，所述的助分散剂为碳酸镁。

200410008779.8

说明书 第3/7页

所述的致孔剂为白油、液蜡、固蜡、甲苯或它们中多于一种的混合物，下述混合物的重量比为：

白油：固蜡为 4~12：0~1，

液蜡：固蜡为 4~12：0~1，

白油：甲苯为 3~10：0~1。

所述的引发剂为过氧化苯甲酰。

在使用致孔剂的制备方法中，向上述合格球加入溶剂汽油，优选 120# 溶剂汽油，抽提出致孔剂。

(2) 在高温蒸煮过程中，向前面一个步骤得到的产物加入 5 倍体积的卤代烷烃，在一定压力下蒸煮。所用卤代烷为二氯乙烷、四氯化碳、二氯乙烷和四氯化碳以重量比为 2~6:0.5~1 组成的混合物。蒸煮温度为 80~120℃，表压为 0.01~1.0MPa，时间为 5~24 小时。

(3) 将蒸煮的产物用传统的工艺进行氯化、溴化或硝化。

所述的卤化剂优选氯气、溴素或氟气；

所述的硝化剂优选硝酸、亚硝酸、硝酸盐、亚硝酸盐或硝酸和硫酸的混合酸，其中 HNO_3 ： H_2SO_4 为 2~15%：50~98%，其余为 H_2O 。

所述的卤化、硝化温度优选 0℃~20℃。

例如，蒸煮完成后温度降至 0℃~15℃，然后加入无水三氯化铝催化剂，在 5~15℃ 下缓慢加入溴素或通入氯气或者加入硫酸和硝酸的混合酸，并在此温度下反应 6 小时，滤去二氯乙烷母液，并用二氯乙烷洗涤三遍，得干净的苯环被溴化或氯化或硝化的苯乙烯交联共聚物。

(4) 将卤化或硝化的产物进行磺化。

所述的磺化剂优选质量百分比浓度为 100~106% 的发烟硫酸或三氧化硫；

例如用 105% 的发烟硫酸于 110℃ 下磺化 20 小时，缓慢加入纯水稀释至硫酸浓度小于 5%，大量水洗至中性。

(5) 将磺化的产物在装有回流冷凝器的反应釜中加入纯水煮沸 24 小时，再洗至中性即得苯环被卤化或硝化的耐高温强酸阳离子树脂产品。

本发明得到的产品能够用于丙烯水合制异丙醇，丁烯-1 水合制仲丁醇、烷基化、壬基酚转化等过程。

本发明具有如下特点：

1. 采用加压聚合工艺，提高了聚合过程中各单体组分的气相分压，减少了因单体的挥发—冷凝—再分散造成的部分分散液珠配方的改变，从而提高了聚合物珠体结构的均匀性，改善了树脂的高温机械稳定性。

2. 聚合物珠体在溶剂抽提之后，卤化或硝化之前，在卤代烷烃的悬浮下进行高温蒸煮后降温，然后直接进入卤化或硝化步骤，不仅达到了去除聚合物珠

200410008779.8

说明书 第4/7页

体中的低分子聚合物的目的,而且简化了操作,降低了成本。

3. 由于共聚物珠体在卤化或硝化前将低分子聚合物提出,使得树脂的后处理也非常简单,仅用纯水常压下煮沸去除树脂中残存的酸类物质,然后洗至中性即可,这与其它专利上所述的孔净化方法是完全不同的。

具体实施方式

为了更详细地描述本发明的树脂催化剂及其制备方法,下面用实施例进一步说明,但本发明的保护范围并不局限于这些实施例。

实施例 1

(1)聚合:在 50 升的聚合釜中加入 20 升纯水,加热至 45℃,在搅拌状态下分别加入 10g 碳酸镁、20g 明胶和 0.15g 次甲基兰,搅匀后加入由 3kg 苯乙烯、1kg 二乙烯苯、20g 过氧化苯甲酰,1kg 白油和 400g 甲苯混合而成的油相。封闭反应釜,向反应釜通入干净的压缩空气,保持釜内气相压力为 0.5 ± 0.05 MPa,开启搅拌,将液珠调至适当粒度,升温至 80℃,保温 10 小时,过滤、洗涤、干燥、筛分得到粒度为 0.315~1.120mm 的白球 4.75kg。

(2)溶剂抽提:将步骤(1)得到的白球用 120°汽油抽提 5 遍,提净致孔剂后,干燥得半成品白球 3.09kg。

(3)二氯乙烷蒸煮:将上述白球 3.09kg 加入装有回流冷凝器的 50 升反应釜中,再加入 15 升二氯乙烷,升温至 90℃,并维持釜内压力 0.3MPa 10 小时,降温至 15℃。

(4)氯化:向上述反应釜中加入无水三氯化铝 30g,搅拌溶解,在温度为 15 ± 3 ℃下,缓慢通入 3.5kg 氯气,保温 5 小时,抽出二氯乙烷,并用新鲜二氯乙烷洗涤三次,每次 15 升。洗液进行处理后可循环使用。

(5)磺化:将上述氯球加入 50 升反应釜中,加入 10kg 105%发烟硫酸,升温至 110℃,保温 20 小时,降温,缓慢滴加纯水,釜满,抽出 1/3,继续滴加纯水,如此操作至釜中硫酸浓度小于 5%,大量纯水洗至中性。

(6)树脂预处理:在步骤(5)中的反应釜中加入 30 升纯水,常压煮沸 20 小时,降至常温,再用纯水洗至中性,放料,离心脱除表面水份,即得 12.1kg 耐高温树脂催化剂成品,理化性质列入表 1。

将此树脂 10g 装入 100ml 内衬四氟的耐压容器中,加入 50ml 纯水,在 155 ± 1 ℃下,保温 500 小时,测其树脂交换容量的降低速率及渗磨圆球率(机械强度),结果列入表 2。

该树脂催化剂装入丁烯-1 水合评定试验装置,在一定反应条件下,测出丁烯总转化率和选择性,结果列入表 3。

200410008779.8

说明书 第5/7页

实施例 2

(1) 聚合: 在 50 升的聚合釜中加入 20 升纯水, 加热至 45℃, 在搅拌状态下分别加入 10g 碳酸镁、20g 明胶和 0.15g 次甲基兰, 搅匀后加入由 3kg 苯乙烯、1kg 二乙烯苯、20g 过氧化苯甲酰混合而成的油相。封闭反应釜, 向反应釜通入干净的压缩空气, 保持釜内气相压力为 0.5 ± 0.05 MPa, 开启搅拌, 将液珠调至适当粒度, 升温至 80℃, 保温 10 小时, 过滤、洗涤、干燥、筛分得到粒度为 0.315~1.120mm 的白球 3.8kg。

(2) 二氯乙烷蒸煮: 将上述白球 3.8kg 加入装有回流冷凝器的 50 升反应釜中, 再加入 15 升二氯乙烷, 升温至 90℃, 并维持釜内压力 0.3MPa 10 小时, 降温至 15℃。

(3) 氯化: 向上述反应釜中加入无水三氯化铝 25g, 搅拌溶解, 在温度为 15 ± 3 °C 下, 缓慢通入 3.2kg 氯气, 保温 5 小时, 抽出二氯乙烷, 并用新鲜二氯乙烷洗涤三次, 每次 15 升。洗液进行处理后可循环使用。

(4) 磺化: 将上述氯球加入 50 升反应釜中, 加入 10kg 105% 发烟硫酸, 升温至 110℃, 保温 20 小时, 降温, 缓慢滴加纯水, 釜满, 抽出 1/3, 继续滴加纯水, 如此操作至釜中硫酸浓度小于 5%, 大量纯水洗至中性。

(5) 树脂预处理: 在步骤 (4) 中的反应釜中加入 30 升纯水, 常压煮沸 20 小时, 降至常温, 再用纯水洗至中性, 放料, 离心脱除表面水份, 即得 15kg 耐高温树脂催化剂成品。

用与实施例 1 相同的方法对实施例 2 的树脂催化剂成品进行检测和评定, 分别列入表 1、表 2、表 3。

实施例 3

除卤化工艺不同外, 聚合、溶剂抽提、二氯乙烷蒸煮, 及磺化、树脂预处理皆与实施例 1 相同。

实施例 3 的卤化剂为溴素, 其工艺过程为: 将二氯乙烷蒸煮后的 770g 白球加入 10 升反应釜中, 再加入 4kg 二氯乙烷, 8g 无水三氯化铝, 搅拌溶解, 在温度为 15 ± 3 °C 下, 缓慢滴加溴素 1.9kg, 并在此温度下保温 6 小时, 抽出二氯乙烷, 并用新鲜二氯乙烷洗涤三次, 每次 4kg。洗液处理后可循环使用。所得苯环被溴化的苯乙烯—二乙烯苯共聚物再按实施例 1 相同的方法进行磺化和预处理, 获得苯环被溴化的耐高温树脂催化剂。

用与实施例 1 相同的方法对实施例 3 的成品树脂催化剂进行检测和评定, 分别列入表 1、表 2、表 3。

实施例 4

(1) 聚合和二氯乙烷蒸煮

用与实施例 2 相同的方法进行聚合和二氯乙烷蒸煮。

200410008779.8

说明书 第6/7页

(2) 硝化

抽净二氯乙烷, 向反应釜中加入 20kg 98% 的硫酸和 10.5kg 30% 的硝酸的混合酸, 在搅拌状态下, 温度控制在 25-30℃, 反应 10 小时, 抽出硫酸母液。

(3) 将硝化后的球加入 10.5kg 102% 发烟硫酸, 升温至 110℃, 保温 20 小时, 降温, 缓慢滴加纯水, 釜满, 抽出 1/3, 继续滴加纯水, 如此操作至釜中硫酸浓度小于 5%, 大量纯水洗至中性。

(4) 树脂预处理: 在硝化后的反应釜中加入 30 升纯水, 常压煮沸 20 小时, 降至常温, 再用纯水洗至中性, 放料, 离心脱除表面水份, 即得 15.7kg 苯环被硝化的耐高温树脂催化剂成品。

比较例 1

将国外某厂生产的苯环被氯化的耐高温树脂催化剂 A 与实施例 1 相同的方法进行检测和评定, 分别列入表 1、表 2、表 3。

比较例 2

将国内某厂生产的苯环被溴化的耐高温树脂催化剂 B 用与实施例 1 相同的方法进行检测和评定, 分别列入表 1、表 2、表 3。

表 1 树脂催化剂的理化性质

项 目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
交换容量 mmol/g(H)	3.37	3.20	3.35	2.98	3.16	2.63
湿视密度 g/ml	0.77	0.77	0.77	0.80	0.76	0.89
总孔容 ml/g	0.0299	0.02531	0.0354	0.02349	0.0444	0.2611
比表面积 m ² /g	25.338	19.354	27.887	20.563	23.459	25.314
平均孔径 μm	0.0073	0.0078	0.0080	0.0069	0.0076	0.1003
渗磨圆球率%	99.6	99.2	99.0	99.5	97.7	84.3

表 2 树脂催化剂的耐温试验

项 目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
交换容量 mmol/g(H)	3.34	3.18	3.32	2.96	3.13	2.61
脱磺速率 mmol/g(H)·h×10 ⁻⁵	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0
渗磨圆球率%	99.0	99.0	98.5	99.0	95.4	82.8
渗磨强度降低百分率%	0.6	0.2	0.5	0.5	2.3	1.5

200410008779.8

说明书 第7/7页

表3 树脂催化剂活性丁烯水合制仲丁醇评定试验

反应条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
原料 nC_4 =含量 (%)	82.07	81	93.37	81	93.37	81
反应温度 (°C)	150	150	150	150	150	150
反应压力 (Mpa)	8.0	6.0	8.0	6.0	8.0	6.0
水烯比	2:1	1:1	2:1	1: 1	2:1	1:1
LHSV 1/h	1.2	2.0	1.2	2.0	1.2	2.0
平均单程 nC_4 =转化率 (%)	6.41	6.53	10.97	6.74	9.33	5.75
选择性%	98.9	98.9	98.4	98.8	98.9	98.6
运行时间/h	600	120	500	120	500	120

由表 1、表 2、表 3 可看出本发明通过改进聚合等工艺制成的耐高温树脂催化剂在保证其催化活性和耐温性的同时，其高温机械稳定性明显高于同类产品，因此，该树脂催化剂在实际应用中将比其它催化剂有更长的使用寿命。